

pc 878 2②

⑩ 日本国 許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 昭60-200887

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)10月11日
C 30 B 1/02 6542-4G
C 23 C 14/14 7537-4K
C 30 B 29/28 6542-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 磁性薄膜の製造方法

⑯ 特 願 昭59-55787

⑰ 出 願 昭59(1984)3月23日

⑱ 発 明 者 五 味 学 市川市菅野6-10-3
⑲ 発 明 者 阿 部 正 紀 東京都大田区西横町9-6-705
⑳ 出 願 人 日本板硝子株式会社 大阪市東区道修町4丁目8番地
㉑ 代 理 人 弁理士 大野 精市

明 細 書

1. 発明の名称

磁性薄膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 気相成長法によって基板上に非晶質の希土類鉄ガーネット薄膜を形成し、次いで熱処理を行なうことにより該非晶質の希土類鉄ガーネット薄膜を結晶化させることを特徴とする磁性薄膜の製造方法。

(2) 該気相成長法による非晶質の希土類鉄ガーネット薄膜形成時の基板の温度を300〜500℃とし、その後該非晶質希土類鉄ガーネット薄膜上に保護膜を形成することなしに熱処理を行なう特許請求の範囲第1項記載の磁性薄膜の製造方法。

(3) 該熱処理を行なう温度が500〜900℃である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の磁性薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

a. 産業上の利用分野

本発明は、磁性薄膜の製造方法に関し、より詳細には磁気記録及び光熱磁気記録材料として用いて好適な希土類鉄ガーネット薄膜の製造方法に関する。

b. 従来技術

近年、希土類鉄ガーネット $R_3(Fe,M)O_{12}$ (R = 希土類元素、 M : Al^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , Tl^{3+} , (Co^{2+} + Ti^{4+}) など) の R の一部を Bi で置換した鉄ガーネット $R_{3-x}Bi_x(Fe,M)O_{12}$ が光熱磁気記録材料として注目されている。この Bi 置換希土類鉄ガーネットは、希土類元素の一部を Bi で置換することにより、吸収係数 α をあまり大きくすることなくファラデー回転角 θ_F を大きくすることができるという性質を有し、一般的に言って光熱磁気記録材料として優れたものである。

このような性質を有する Bi 置換希土類鉄ガーネットの光熱磁気記録材料としての性能を高めるためには、 Bi 置換量 x を大きくしてファラデー回転角 θ_F を大きくすればよいが、従来の放相エビタシャル法等の製造方法では Bi 置換量 x が大きい Bi

置換希土類鉄ガーネット薄膜を製造することは困難であった。

本発明者等は、特願58-2/4750号において、固溶限界(十二面体位置の50%)までBiが固溶している高濃度Bi置換希土類鉄ガーネット単結晶薄膜をスパッタリング法によりGGG基板上にエピタキシャル成長させることのできる磁性薄膜の製造方法を提案した。しかし、この製造方法は、用いることのできる基板がGGG基板に限定されてしまう点で不利であるため、例えばガラス基板等の非晶質基板上に高濃度Bi置換希土類鉄ガーネット薄膜を形成することのできる製造方法が望まれていた。

このような要求は上記以外の希土類鉄ガーネット薄膜についても従来からあり、種々の試みがなされている。しかしながら、現在までに得られている薄膜はその面と平行な方向に磁化が存在する多結晶の面内磁化膜であり、磁気記録及び光磁気記録材料として好ましい垂直磁化膜は未だ得られていない。また特にBi置換希土類鉄ガーネット

垂直磁化膜を非晶質基板上に形成する試みは全くなされていなかった。

本発明者らは上述の問題にかんがみ、良好な垂直磁化特性を有するBi置換希土類鉄ガーネット薄膜等の希土類鉄ガーネット薄膜を非晶質基板等の種々の基板上に形成することのできる磁性薄膜の製造方法を提供することを目的として気相成長法によって所定の基板上に非晶質の希土類鉄ガーネット薄膜を形成し、該非晶質の希土類鉄ガーネット薄膜上に保護膜を形成し、次いで熱処理を行うことにより上記非晶質の希土類鉄ガーネット薄膜を結晶化させる磁性薄膜の製造方法を先の特許出願(特願59-4/34)に示した。

上記方法は、保護膜を磁性薄膜上に設けることにより、磁性薄膜の結晶化による面荒れおよび磁性薄膜中のBiの飛散防止など結晶化のための熱処理の悪影響を防止して、垂直磁化膜が得られる利点を有するが、保護膜を形成するという付加的工程を有し、又通常磁性膜表面に設けられる反射膜を利用した磁気書きこみの際、加熱された反射膜

の熱の磁性薄膜への伝導が保護膜の存在により妨げられ、書きこみ時の応答が遅くなるという欠点があった。

c 発明の目的

本発明は、簡単な方法で極めて良好な垂直磁化特性を有する磁性薄膜を、非晶質基板などの任意の基板上に生成するのに適した磁性薄膜の製造方法を提供することをその目的とする。

d 発明の構成

本発明は、気相成長法によって基板上に非晶質の希土類鉄ガーネット薄膜を形成し、次いで熱処理を行なうことにより該非晶質の希土類鉄ガーネット薄膜を結晶化させることを特徴とする磁性薄膜の製造方法である。

本発明に使用する基板としては、ガラス基板等の非晶質基板、金属、半導体、絶縁体等の結晶性基板等700℃程度の加熱に耐える基板であれば使用出来る。

非晶質の希土類鉄ガーネット薄膜を形成する気相成長法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、

イオンプレATING法等の気相成長法が用いられる。内でも $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{R}_2\text{O}_3)_y(\text{Fe}_2\text{O}_3)_z(\text{M}_2\text{O}_3)_u$ で表されるような少なくともBi原子、Fe原子及び希土類原子を含む酸化物又は酸化物の混合物から成る材料をターゲットとしたスパッタ法が好ましい。上記式中で $0 < x \leq 3/2$, $0 < y \leq 3/2$, $0 < z \leq 3/2$, $0 \leq u \leq 3/2$ であり、RはY, Sm等の希土類元素、Mは Al^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ti^{3+} , $(\text{Co}^{2+} + \text{Ti}^{4+})$ 等である。

上記気相成長法で形成された非晶質磁性薄膜は、希土類鉄ガーネットを形成する組成であれば熱処理によって磁性薄膜となるが、ガーネット構造の十二面体位置の30%以上がBiにより置換されたBi置換希土類鉄ガーネット相当の組成であれば、ガーネット構造に結晶化した際に磁気異方性が増すので好ましい。この様なBiを多く含有する非晶質磁性薄膜は、Biを多く含んだターゲットを用いたスパッタリング法により好まれて製造される。

スパッタリング法により非晶質磁性薄膜を作成する際には非晶質磁性薄膜を付着させる基板の厚

度を300~500℃、さらに望ましくは400~450℃と設定することが光磁気記録材料を得るために好ましい。上記温度に基板を設定することにより、その後の熱処理によって磁化膜の面欠れが少ない光磁気記録材料としても良好な垂直磁化薄膜を製造出来る。ここで300℃未満の温度で作成した非晶質磁性薄膜は当初は平滑な非晶質磁性膜であるが、熱処理を行うと面欠れを起こした磁性膜しか得られず、又500℃よりも高い温度では基板上に非晶質の磁性薄膜が得られず、¹³直接面欠れを起こした結晶性の磁性薄膜が作成されてしまう欠点がある。300℃未満の基板温度で作成した非晶質膜は熱処理により面欠れを起こした磁性膜となり、300~500℃の基板温度で作成した非晶質膜が熱処理によって平滑な垂直磁化薄膜となる理由ははっきりしないが、低い基板温度で作成した非晶質薄膜中には非常に微細な結晶が多数あり、これが熱処理によって成長するため面欠れを起こすが、比較的高い温度で作成した非晶質薄膜ではこの微細な結晶の大きさが大きく、数が少ないためでは

ないかとえられる。

面欠れを起こした磁性膜は光磁気記録材料として使用時、磁性膜の表面で光が乱反射を起こして使用出来ないなどの欠点がある。

非晶質磁性膜の熱処理条件としては、300℃以上の温度が好ましい。300℃より低い温度では結晶化が起こりやすく好ましくない。又500℃よりも高い温度とすると磁性膜中からBiの揮発が起こったり、基板の材質が限定されるなど好ましくない。

e 実施例

以下に本発明の磁性薄膜の製造方法を $(Y, Bi)_3(Fe, Al)_5O_{12}$ で表されるBi置換希土類鉄ガーネットの薄膜の製造に適用した一実施例につき図面を参照しながら説明する。なおこの $(Y, Bi)_3(Fe, Al)_5O_{12}$ は、イットリウム鉄ガーネット $Y_3Fe_5O_{12}(YIG)$ において、Yの一部をBiで置換すると共にFeの一部をAlで置換したものであり、前者は吸収係数 α をあまり増大することなくフラーゲン回折角 θ_F を高め、後者は吸収係数 α を減少

させると共に飽和磁化を小さくして垂直磁化膜を得られやすくし、またキュリー温度も下げることが知られている。

まず第1図に示すように、高周波(RF)スパッタリング装置のステンレス製の電極板(試料台)1の上で石英ガラス基板2を取置すると共に、電極板3に第1のターゲット4を取り付ける。なおこの第1のターゲット4は、組成式 $Bi_{1-x}Y_xO_{12}$ $Fe_{3-x}Al_xO_{12}$ で表される多結晶状の鉄ガーネットの内蔵状の錠結体から成る。

次にスパッタリング装置内を所定の真空度へ排気した後、このスパッタリング装置内にArとO₂との混合ガス(Ar:O₂=9:1)を7Pa程度まで導入する。真空度が安定した状態で、電極板1と電極板3との間に所定の高周波電圧を印加してグロー放電を開始させる。この放電で生じたAr⁺イオンは第1のターゲット4の表面をスパッタし、このスパッタにより上記第1のターゲット4からBi, Y, Fe, Al, O等の原子が飛脱する。これらの飛脱した原子は、電極板1を介してヒータ5により例

えば400℃に加熱されている石英ガラス基板2上に被着し、この石英ガラス基板2上に $(Y, Bi)_3(Fe, Al)_5O_{12}$ の非晶質薄膜(以下薄膜と称する)6が形成される。なおスパッタに用いる電力を110Wとし、またスパッタ時間を2時間30分とした場合、得られた薄膜6の厚さは0.3μmであった。

次に上述のように形成された薄膜6につき石英ガラス基板2を真空中において700℃、3時間熱処理し、磁性薄膜の結晶化を行なった。

こうして作成された磁性薄膜は比較的欠れが少なく光磁気記録材として、使用するに耐える表面状態であった。

こうして製造された薄膜6の結晶性をX線回折により調べたところ、優勢方位のない多結晶であることが判明した。しかし、光学顕微鏡による観察の結果、多結晶であるにもかかわらず薄膜6は産業用鉄状及びバブル状の磁区構造を有し、また次のような優れた特性を有する極めて良好な垂直磁化膜であることが測定によって明らかにされた。

即ち、第2図に示すように、膜面に垂直な方向の磁界Hに対する薄膜6のファラデー回転角 θ_F のヒステリシス特性を測定したところ、角形性が良好なループが得られ、磁気トルク測定から垂直磁化膜であることが判明した。またファラデー回転角 θ_F は約 1.5° と極めて大きく、また保磁力HCも約2000Gと十分に大きい。このように薄膜6は磁気記録材料として極めて好ましい性質を有していることがわかる。なお第2図に示すような優れた特性を有する垂直磁化膜が得られることから、薄膜6中にはより大きな垂直磁気異方性を賦与するBiが固溶限界程度まで固溶していることが推定される。なお第2図において、ファラデー回転角 θ_F 測定用の光源としては、He-Neレーザー（波長 6328\AA ）を用いた。また測定は、上記薄膜6に光を透過させて行なった。

f 発明の効果

本発明によれば、実施例からも明らかな様に任意の基板の上にファラデー回転角 θ_F 、保磁力HCが十分に大きく、面欠れの少ない磁性薄膜が保護膜な

どを磁性薄膜上に付着させることなく作成出来ている。

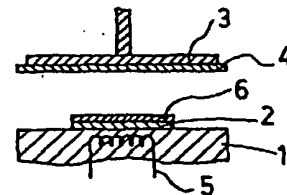
この様に保護膜を持たない磁性薄膜は光熱磁気記録材料として使用する様、磁性薄膜上に直接反射膜を形成することが出来るため比較的低い強度の光で書きこむことが出来、非常に早い書きこみ速度が得られる効果を持っている。

g 図面の簡単な説明

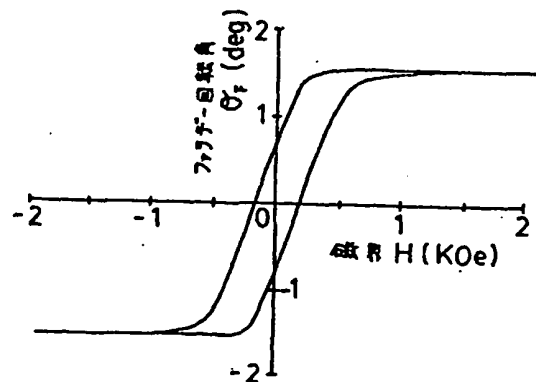
第1図は本発明の磁性薄膜の製造方法の実施例に用いた高周波スパッタリング装置の概略を示す断面図、第2図は本発明の磁性薄膜の製造方法の実施例により製造された $(Y,Bi)_3(Fe,Al)_5O_{12}$ 薄膜のヒステリシス特性を示すグラフである。

なお図面に用いた符号において、

- 1 電極板（試料台）
- 2 石英ガラス基板
- 3 電極板
- 4 第1のターゲット
- 5 ヒータ
- 6 $(Y,Bi)_3(Fe,Al)_5O_{12}$ 薄膜



第1図



第2図

である。

出願人 日本板硝子株式会社

代理人 弁理士 大野 晴 市

